

*Naturvidenskab drejer sig om opdagelse,
ikke om opfindelse.*

Christie og Christie, *Foundations of Chemistry* (2003)

15 Afsluttende sammenfatning; alifatiske radikalers og kationradikalers spaltning, omlejring og hydrogenbindinger

De simple spaltninger

Store og små alkylradikaler

Barriere undervejs; spaltningens overgangstilstand

Metastabile molekylarioners effektive energifordeling

Konkurrerende spaltninger

Isotopeffekter og ion-molekylekomplekser

Mættede kationradikalers omlejring

H-afrivning, CH/NH-udskiftning

Ringslutning og ringåbning; cyclopropan-komplekser

NH₃-vandring

Alkylradikalers hydrogenbindinger

Protonaffinitet og ioniseringsenergi

Ladningsoverførsel og deformering

Hydrogenbindingsstyrke

Efterspil

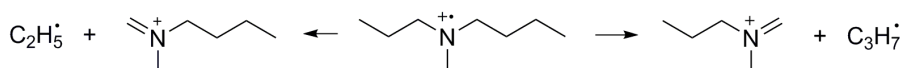
Undersøgelsernes hovedtræk

Unimolekylære spaltningssreaktioner der forløber monotont endotermt, det vil sige at reaktionsforløbet er uden saddelpunkt undervejs og dermed uden en traditionel overgangstilstand, styres nær tærsklen af andre forhold end de der bestemmer forløbet hos reaktanter med betydelig overskudsenergi. Dette giver anledning til *transition state switching*, og er eksempelvis årsagen til at konkurrencen mellem simple spaltningssreaktioner kan forløbe markant forskelligt i massespektrometres ionkilder og feltfri områder.

Denne problemstilling markerer denne afhandlings udgangspunkt, simpel spaltning af CC-bindinger i mættede alifatiske radikaler og kationradikaler, og, især, hvordan konkurrencen imellem spaltningssreaktioner på afgørende måde afhænger af reaktantens indre energi. Herudfra er vokset undersøgelser af to beslægtede områder, mættede alifatiske kationradikalers omlejninger, og alkylradikalers hydrogenbindinger. Holdepunkterne har været unimolekylære reaktioner i massespektrometre og beregnede termokemiske egenskaber; alifatiske aminer og i mindre grad ethere har tjent som hensigtsmæssige substrater.

De simple spaltninger

Store og små. Nærtbeslægtede simple spaltninger hos amin kationradikaler styres nær tærsklen af de egenskaber der indgår i en ukompliceret RRKM-beskrivelse, dvs fortrinsvis af reaktantens indre energi og antal frihedsgrader, og reaktionens kritiske energi. Er overskudsenergien derimod betragtelig og reaktionsforløbet uden saddelpunkt er det hensigtsmæssigt at anvende variationel transition state teori når konkurrencen mellem to næsten-identiske reaktioner skal beskrives, idet overgangstilstandenes energitilstande (og dermed tilstandssum) ændrer sig lidt forskelligt efterhånden som reaktantens indre energi vokser.



Foretrukken reaktion for reaktanter med lav indre energi (metastabile ioner)

Foretrukken reaktion for reaktanter med høj indre energi (ionkildereaktioner)

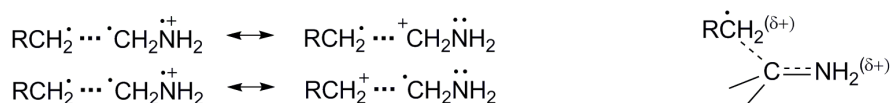
Spaltning af uforgrenede alkylgrupper i ioniserede alifatiske aminer forløber netop uden saddelpunkt, og det er derfor nødvendigt her at inddrage både traditionel og variationel beskrivelse når konkurrerende spaltningssreaktioners energiafhængighed skal undersøges. De metastabile ioners spaltning styres af entalpiforskelle, og resulterer derfor fortrinsvis i tab af det mindste alkylradikal. For ioner med betydelig overskudsenergi bliver overgangstilstandene efterhånden mindre og mindre produktlignende, og den variationelle beskrivelse viser at $k(E)$ -kurverne kommer til at krydse, og at tab af det største radikal bliver fremherskende. Derved har et af de oprindelige spørgsmål (Kapitel 1) fundet sit svar.

Barrierer. Er reaktanten derimod forgrenet ved spaltningssstedet viser de beregnede energiændringer efterhånden som CC-bindingen strækkes, at reaktionen undervejs passerer et sædvanligt saddelpunkt, en barriere eller et tydeligt tilløb hertil. Det ligger forholdsvis tidligt på reaktionskoordinaten (CC-strækningen), nogenlunde samme sted som de meget hurtigt reagerende ioners variationelle overgangstilstande, omkring en afstand på 2.3 Å, dvs væsentligt før de tiltrækkende vekselvirkninger mellem spaltningssprodukterne er klinget af. Dersom produkt-ionerne er særligt stabiliserede (når tertiære alkylgrupper spaltes) eller reaktionen involverer tab af methylradikaler (se nedenfor) kan barrierepassage eksperimentelt give sig til kende ved frigørelse af translationsenergi. Ellers har saddelpunktet lavere energi end de endelige reaktionsprodukter og tilhører en skjult barriere.

Overgangstilstand. Det er imidlertid nyttigt at antage at reaktanten i saddelpunktområdet har nået den egentlige overgangstilstand, og at undersøge hvordan dens struktur og egenskaber her indvirker på reaktionsforløb og reaktionshastighed. Den til grund liggende antagelse er, at når saddelpunktet først er passeret er den egentlige binding brudt, eftersom det efterfølgende reaktionsforløb næppe i særlig grad styres af struktur eller kemiske egenskaber, men af elektrostatiske vekselvirkninger mellem en ion og et radikal der stadig fjerner sig fra hinanden.

Det er ikke dækkende at beskrive CC-spaltningen i amin kationradikaler som en ukompliceret homolyse. Reaktionsforløbet forstås bedst ved at antage at reaktanten ved saddelpunktet er ret polariseret, hvilket kan illustreres ved hjælp af VB-resonans eller ved en afbildning med delvis delokalisering af ladningen (Figur 15.1).

Det alkylradikal der tabes får således undervejs en positiv delladning, hvilket indebærer at den egentlige overgangstilstand stabiliseres særligt når alkylgruppen som kation har relativt lav energi. Ved fraspaltning af methylradikaler er overgangstilstanden derfor kun stabiliseret i ringe grad af ladningsforskydning, hvilket indebærer at methyltab udviser højere barriere end tab af andre alkylradikaler.



Figur 15.1. Ladningsforskydning under amin kationradikalers CC-spaltning.

Ved alkoxyradikalers nærtbeslægtede simple spaltning forløber CC-strækningen indledningsvis nogenlunde som hos amin kationradikaler. Ved overgangstilstanden er forskellen dog efterhånden betydelig, og især bidraget fra intramolekylær ladningsoverførsel er mindre for alkoxyradikaler, da dette indebærer ladningsadskillelse, hvor det for amin kationradikalerne blot indebærer delokalisering. Barrieren for spaltning er derfor betydeligt højere end hos aminerne.

Derved har endnu en af de oprindelige problemstillinger kunnet belyses: simple spaltninger hos amin kationradikaler forløber kun uden entalpibarriere når reaktanten er uforgrenet og reaktionsprodukterne dermed ikke er særligt stabiliserede. Vekselvirkninger der skyldes reaktantens ladning medvirker til at kompensere for den naturlige barriere. Barrierer af tilstrækkelig størrelse kan observeres (metastabile topformer), kan bestemmes (kvantekemiske metoder) og kan forklares (valence bond beskrivelse).

De metastabile ioners energifordeling. For mange forbindelsestyper er der kun begrænset overensstemmelse mellem de metastabile ioners reaktioner og molekylarionernes reaktioner i ionkilden. Dette kan konkret afspejle at de metastabile ioner er omlejret til en mindre reaktiv form (eller anderledes reaktiv form), ofte omdannelse til en distonisk isomer ved exoterm intramolekylær H-afrivning (Figur 15.2).

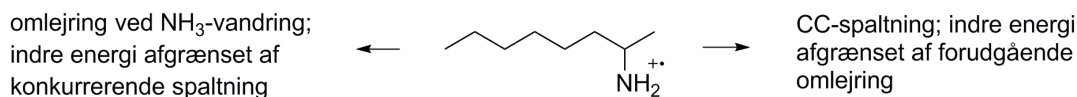


Figur 15.2. Exoterm isomerisering; for visse forbindelsestyper har stort set ingen metastabile molekylarioner bibeholdt den oprindelige struktur.

I andre tilfælde er årsagen den betydelige forskel mellem reaktant-ionernes indre energi i de to regimer, der skyldes at de energirige ioner reagerer allerede i ionkilden; derved afgrænses de overlevende ioners indre energi. De metastabile molekylarioners effektive energifordeling, $P_{eff}(E)$, afhænger da af de vigtigste ionkildereaktioners kritiske energi og af molekylets størrelse (antal frihedsgrader). Energifordelingen og dermed de foretrukne reaktionsveje hos reaktant-ioner fremkommet ved isomerisering afhænger tillige af de intermediære barrierer.

Når ionkildespaltningerne stiller betydelige energikrav, fx de 100 kJ mol⁻¹ der fordres ved spaltning i uforgrenede alkylgrupper, vil de metastabile molekylarioner kunne besidde indre energi i betydeligt omfang, og flere forskellige reaktioner vil gerne kunne lade sig gøre. Er ionkildereaktionerne mindre krævende, fx 50 kJ mol⁻¹ når spaltningen involverer en forgrenet alkylgruppe, vil færre reaktionsveje stå åbne for de metastabile ioner.

Med fokus på $P_{eff}(E)$ kan nogle af RRKM-teoriens umiddelbare konsekvenser konkretiseres; disse betinger balancen mellem de metastabile ioners forskellige reaktionsveje, men berøres alligevel ikke i særlig grad i litteraturen. Afgrænsningen af ionernes indre energi indebærer tillige, at når ionkildereaktionerne har lave energikrav er disse reaktioner gerne mindre fremtrædende (eller endog fraværende) for de metastabile ioner, på trods af at netop disse har lav indre energi. Denne er af samme størrelse som termaliserede molekylers, dvs at 'normale' reaktioner og energibarrierer er at forvente. Den største forskel beror nok på at reversibilitet ved omlejringer hyppigere gør sig gældende, da reaktionsprodukterne ikke afleverer overskudsenergi eller reaktionsvarme til omgivelserne.



Figur 15.3. Metastabile molekylarioners energifordeling og dermed reaktionsveje kan bestemmes af forudgående spaltning- eller omlejringsprocesser.

Isotopeffekter og ion-molekylekomplekser. Er flere reaktionsveje åbne for de metastabile molekylarioner er energifordelingen afgørende for konkurrencen mellem disse, og dermed for fx kinetiske isotopeffekter. De forskelle som forårsages af modificerede reaktantegenskaber eller

ændrede eksperimentelle betingelser kan forklares tilfredsstillende med RRKM-teori som overordnet ramme. Kinetiske isotopeffekter skyldes forskelle mellem overgangstilstandenes nulpunktsvibrationsenergi, men deres observerede størrelse bestemmes af en række andre faktorer. Her spiller forskelle i kritisk energi ind, såvel som antallet af frihedsgrader, eventuelle konkurrerende reaktioner, og ændring af instrumentelle parametre. Også termodynamiske isotopeffekter kan indvirke på unimolekylære spaltningers forløb.

$P_{eff}(E)$ er særlig skarpt afgrænset når ionkildereaktionernes E_0 er lav og molekylet lille; i så tilfælde efterlades kun meget få reaktionsduelige metastabile molekylarioner, og da kan reaktioner der ellers ikke er fremtrædende dominere billedet. Et eksempel er tab af alkan-molekyler fra små alkohol, ether, keton og amin kationradikaler. Disse reaktioner illustrerer at simple spaltninger kan være reversible og bekræfter at de i nogle tilfælde stopper på halvvejen og danner ion-molekylekomplekser, der kan være stabile længe nok til at vi kan tale om dem.

Mættede kationradikalers omlejring

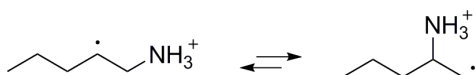
Isomerisering af alifatiske ioner og molekyler med lukkede skaller sker almindeligvis ved to-elektronsprocesser, mens kationradikalers unimolekylære omlejring og spaltning for hovedpartens vedkommende er typiske radikalreaktioner; det er ofte nyttigt at betragte kationradikaler som protoniserede radikaler, og protoniseringen forstærker gerne de karakteristiske radikalegenskaber, fx evnen til H-atom-afrivning.

Intramolekylær H-afrivning. Heteroatomet i mættede kationradikaler med N eller O er en potent H-atomafriver; omdannelse til distoniske isomere forekommer derfor ofte, og er ofte reversibel (Figur 15.4). For aminer er entalpibarrieren mindre for primære end for sekundære, og afhænger af om CH, CH₂ eller CH₃ er involveret. Hvorvidt der finder udstrakt intramolekylær CH/NH udveksling sted afhænger af konkurrencen med CC-spaltning; sker denne ved et forgreningspunkt er den hurtigere end udveksling. De distoniske isomere er i reglen mere stabile (Figur 15.2).



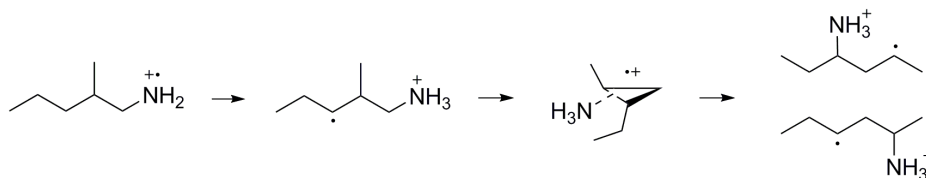
Figur 15.4. Ligevægtslignende H-udveksling gennem 5-, 6-, 7- og 8-leddede overgangstilstande.

β - og γ -distoniske ioner. Uforgrenede primære aminers metastabile molekylarioner reagerer kun sjældent ved direkte α -spaltning. Omlejring til distoniske isomere åbner derimod mulighed for omdannelse af tung-atomskelettet. I β -distoniske isomere ved 1,2-NH₃ vandring (Figur 15.5), i γ -distoniske isomere ved cyclisering og ringåbning via [(alkyl)cyclopropan-NH₃]⁺ komplekser (Figur 15.6).



Figur 15.5. 1,2-NH₃ vandring i β -distoniske isomere; åbner mulighed for tab af et alkylradikal fra den oprindelige β -position.

Den afsluttende proces er altid CC-spaltning, og isomeriseringen giver sig umiddelbart til kende når den åbner for nye spaltningsreaktioner og dermed tab af 'andre' alkylradikaler. Dette sker når omlejringen fører til isomere amin molekylarioner med yderligere forgrenet α -carbon, hvor spaltningsreaktioner vil have lavere energikrav. Den foretrukne spaltning er dog aldrig tab af methylradikaler; disse reaktioners barriere overvindes ikke af den mere favorable termokemi.

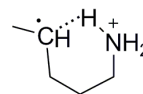


Figur 15.6. Skeletal omdannelse af ioniseret 2-methylpentylamin via γ -distonisk isomer og cyclopropan-komplex; åbner mulighed for efterfølgende tab af ethyl-, propyl- og butylradikaler ved α -spaltning.

Tilsvarende isomerisering ved cyklisering-ringåbning finder også sted for ether kationradikaler.

Alkylradikalers hydrogenbindinger

Hydrogenbindinger forekommer som forspil til såvel protonoverførsel som hydrogenatom-afrivning, og det er egentlig ikke overraskende at også alkylradikaler kan være hydrogenbindings-acceptorer. Denne udvidelse af kredsen af acceptorer konstateredes først som årsag til at *gauche* konformere af distoniske amin kationradikaler er bemærkelsesværdigt



mere stabile end *trans*-formerne, på grund af hydrogenbinding mellem alkylradikal og ammoniumion.

Særlig overfor ladede protondonorer som oxoniumioner og ammoniumioner er alkylradikaler helt alment gode hydrogenbindingsacceptorer, Dette er her undersøgt ved hjælp af beregninger, hvor radikalernes høje reaktivitet ikke kommer i vejen for studier af deres egenskaber. De viser sig at give sig til kende på samme måde som konventionelle hydrogenbindinger, fx ved bindingslængdeændringer og IR-rødsift.

Protonaffinitet og ioniseringsenergi. Addukter af kationiske protondonorer og alkylradikaler, $[D-H^+ \cdots A]$, holdes sammen af hydrogenbindinger og elektrostatiske vekselvirkninger. De er stærkere bundet når D har lav protonaffinitet (så er DH^+ en stærkere syre), og stærkere bundet når A har lav ioniseringsenergi (og dermed nemmere afgiver en elektron). Den beregnede stabilisering passer for binære radikaladdukter på omvendt proportionalitet, $E_{stab} = \text{konstant} / PA(D) * IE(A)$.

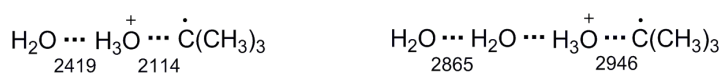
Dette udtryk er imidlertid vildledende enkelt; blandt andet indgår det elektrostatiske bidrag til addukternes stabilisering ikke explicit, hvilket implicerer at det må variere nogenlunde lineært. Dette kan nok kun være tilfældet når acceptorerne alle er fx upolære alkylradikaler. Den tydelige sammenhæng understreger imidlertid, at de forskellige vekselvirkninger der samlet udgør hydrogenbindingen til alkylradikaler (og antagelig også til andre acceptorer) har både én-elektronsbidrag og to-elektronsbidrag. Én-elektronsbidraget kan simplificeret beskrives som en ladningsoverførselsvekselvirkning, hvor acceptor er en antibindende σ -orbital knyttet til det sure H.

Ladningsoverførsel bidrager afgørende til ladede addukters hydrogenbindinger. Modsat situationen hos neutrale forbindelser indebærer dette ikke ladningsadskillelse men delokalisering, og medvirker afgørende til ioniske hydrogenbindingers styrke. Dette element fremstår for alkylradikaler særlig tydeligt, da disse er dårlige baser (lav PA) men gode elektrondonorer (lav IE), en ellers usædvanlig kombination.

Deformering. Jo stærkere hydrogenbinding, jo mere er H-donor delen deformeret, især ved strækning og svækkelse af bindingen til det sure H. Det resulterende rødsift af den pågældende IR strækningsfrekvens er et direkte udtryk for deformingen og er et følsomt, omend indirekte, mål for det som svækkelsen afspejler, hydrogenbindingen.

Hydrogenbindingsstyrke. En vurdering af de vekselvirkninger der omgiver hydrogenbindingen må inddrage såvel deformerings som den elektrostatiske tiltrækning der gør sig gældende mellem ion og polariserbart molekyle. Den stabilisering der ledsager dannelsen af en hydrogenbinding er således ikke i sig selv et brugbart mål for denne bindings styrke. Det nærmest tilgængelige er rødspektrets størrelse, men det tillader kun vurdering af relativ bindingsstyrke.

Sammenligninger kan foretages direkte ved at betragte rødspektret i ternære radikal-addukter, hvor det fx ses at hydrogenbinding til alkylradikaler kan være stærkere end til vand (Figur 15.7). Beregnede IR-spektre af højere addukter af vand eller andre komponenter der kan udvise kooperativitet viser, at hydrogenbindingen til radikalet svækkes når yderligere vandmolekyler tilføjes, og det vil derfor nok ikke være særlig velsolvariseret i vandig syre, hydrogenbindingen til trods.



Figur 15.7. Ternært addukt af H_3O^+ bundet til vand og tert-butylradikalet; beregnede IR-svingninger i cm^{-1} (B3LYP/6-31+G(d,p)); til lavere tal svarer stærkere hydrogenbinding. Yderligere adduktsolvatisering svækker hydrogenbindingen til tert-butyl.

Den H-overførsel hydrogenbindingen tager forskud på kan involvere enten H^+ eller H ; men de ændringer af struktur, energi og spektroskopiske egenskaber der ledsager dannelsen af hydrogenbindinger til alkylradikaler er de samme; de indledende vekselvirkninger bestemmes ikke af den endelige H-flytnings art. At også alkylradikaler kan være hydrogenbindingsacceptorer indebærer ikke at definition eller terminologi bør udbygges – disse er allerede bekymrende vage. Addukternes egenskaber kaster lys over de forskellige vekselvirkninger der tilsammen udgør hydrogenbindingen, men inddrager ikke nye.

Hydrogenbindingsdannelse og protonoverførsel er beslægtede fænomener der afspejler henholdsvis svage og stærke vekselvirkningers afhængighed af forhold som basestyrke, elektronoverførsel og hybridisering. Forskellene er dog betydelige – som forventet når måske flygtige vekselvirkninger sammenlignes med egentlige bindinger.

Hydrogenbindinger mellem alkylradikaler og neutrale H-donorer er forholdsvis svage; de forstærkes imidlertid betydeligt ved kompleksdannelse med Lewis-syrer, da disses vekselvirkninger med donors heteroatom fremmer overførsel af såvel H^+ som $H\cdot$. Dette har præparativt nyttige konsekvenser.

I en nøddeskal

Radikalens og kationradikalens egenskaber og vigtigste reaktioner, C-C-spaltning og (forsøg på) H-overførsel, er her betragtet gennem fysisk-organiske briller, med udgangspunkt i eksperimenter og beregninger. Resultaterne bekræfter, at det egentlig interessante ikke er reaktionen, men begrundelsen. Spørgsmålet er ikke *Hvordan*, men *Hvorfor*.

*December 2017, Steen Hammerum, steen@kiku.dk
(mindre rettelser, august 2018)*

21 CHORAL. Coro I. II

Soprano.
Flauto traverso I. II.
Oboe I. II. Violino I.
col Soprano.

Alto.
Violino II coll' Alto.

Tenore.
Viola col Tenore.

Basso.
Organo e Continuo.

Er-ken-ne mich, mein Hü-ter, mein Hir-te, nimm mich an,
Vondir, Quell al-ler Gü-ter, ist mir viel Gut's ge-tan.

Er-ken-ne mich, mein Hü-ter, mein Hir-te, nimm mich an,
Vondir, Quell al-ler Gü-ter, ist mir viel Gut's ge-tan.

S.
A.
T.
B.
Cnt.

Dein Mund hat mich ge-la-bet mit Milch und sü-Ber

Dein Mund hat mich ge-la-bet mit Milch und sü-Ber

S.
A.
T.
B.
Cnt.

Kost, dein Geist hat mich be-ga-bet mit man-cher Himmels-lust.

Kost, dein Geist hat mich be-ga-bet mit man-cher Himmels-lust.